

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平11-199768**

(43)公開日 平成11年(1999)7月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 L 69/00  
C 08 K 5/51

識別記号

F I

C 08 L 69/00  
C 08 K 5/51

審査請求 未請求 請求項の数18 OL 外国語出願 (全48頁)

(21)出願番号	特願平10-303178	(71)出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
(22)出願日	平成10年(1998)9月18日	(72)発明者	平野 康雄 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会 社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(31)優先権主張番号	9719929.3	(72)発明者	菊池 直樹 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会 社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(32)優先日	1997年9月18日	(72)発明者	杉野 守彦 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 株式 会社神戸製鋼所神戸本社内
(33)優先権主張国	イギリス (GB)	(74)代理人	弁理士 小谷 悅司 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性のポリカーボネートースチレン系(又はアクリレート系)ポリマー混合物

(57)【要約】

【課題】 本発明は難燃性熱可塑性成形用コンパウンドに関する。本発明の目的はコンパウンドの有用な特性を減少させない難燃性の増加である。

【解決手段】 コンパウンドは、芳香族ポリカーボネートを含むポリマー混合物(A)、スチレン(若しくは(メタ)アクリレート)を含有するコポリマーおよび/またはスチレン(若しくは(メタ)アクリレート)を含有するグラフトポリマー(B)、ホスフェートまたはホスホネートをベースにした難燃剤(C)、無機添加剤(D)、並びに他の難燃剤または抗ドリップ剤(E)、並びに任意に他の添加剤を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄肉プラスチック部品または該部品の部分の成形において有用であり、かつ成形時に1.0mm厚さにおいてUL-94垂直燃焼試験によるUL-V0難燃性能を達成することができ、また(A)73~85重量部の1種または複数種の芳香族ポリカーボネート、(B)合計15~27重量部のスチレン若しくはスチレン誘導体および/またはアクリレート若しくはメタクリレート誘導体を含有する1種若しくはそれ以上のポリマーおよび/またはコポリマーおよび/またはグラフトポリマー、(C)100重量部の(A)+(B)当たり、8~16重量部の1種若しくは複数種のホスフェートエステルおよび/またはホスフェートオリゴマーおよび/またはホスホネートである1種若しくは複数種の燐化合物、(D)100重量部の(A)+(B)当たり、合計で0.5~12重量部存在する、タルク、カオリン、雲母、および水酸化マグネシウムから選択される1種若しくは複数種の無機充填剤、(E)100重量部の(A)+(B)当たり、合計で0.1~2.5重量部存在する、テトラフルオロエチレンポリマー若しくはコポリマー、または他のフルオロポリマー、或いは赤燐またはアラミド繊維若しくはアラミド粉末から選択される少なくとも1種の他の難燃性添加剤または抗ドリップ剤、を含むことを特徴とする難燃性熱可塑性成形用組成物。

【請求項2】 成分(A)が75~85重量部存在し、そして成分(B)が25~15重量部存在する請求項1に記載の成形用組成物。

【請求項3】 成分(C)が8~16重量部存在する請求項1または2に記載の成形用組成物。

【請求項4】 成分(C)が8~15重量部存在する請求項1または2に記載の成形用組成物。

【請求項5】 成分(C)が8~14重量部存在する請求項1または2に記載の成形用組成物。

【請求項6】 成分(D)が成分(A)+(B)+(C)+(D)+(E)の合計の0.5重量%以上10重量%未満である請求項1~5のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項7】 成分(D)が成分(A)+(B)+(C)+(D)+(E)の合計の0.5重量%以上5重量%未満である請求項1~5のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項8】 成分(D)が成分(A)+(B)+(C)+(D)+(E)の合計の0.5~4.9重量%である請求項1~5のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項9】 成分(E)が0.2~2.5重量%存在する請求項1~8のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項10】 薄肉プラスチック部品または該部品の部分の成形において有用であり、かつ成形時に1.0mm厚さにおいてUL-94垂直燃焼試験によるUL-V0難燃性能を達成することができ、また(A)75~8

5重量部の1種または複数種の芳香族ポリカーボネート、(B)合計15~25重量部のスチレン若しくはスチレン誘導体および/またはアクリレート若しくはメタクリレート誘導体を含有する1種若しくはそれ以上のポリマーおよび/またはコポリマーおよび/またはグラフトポリマー、(C)100重量部の(A)+(B)当たり、8~14重量部の1種若しくは複数種のホスフェートエステルおよび/またはホスフェートオリゴマーおよび/またはホスホネートである1種若しくは複数種の燐化合物、(D)成分(A)+(B)+(C)+(D)+(E)の合計重量の0.5重量%以上5重量%未満である、タルク、カオリン、雲母、および水酸化マグネシウムから選択される1種若しくは複数種の無機充填剤、(E)100重量部の(A)+(B)当たり、合計で0.2~2.5重量部存在する、テトラフルオロエチレンポリマー若しくはコポリマー、または他のフルオロポリマー、或いは赤燐から選択される少なくとも1種の他の難燃性添加剤または抗ドリップ剤、を含むことを特徴とする難燃性熱可塑性成形用組成物。

【請求項11】 成分(D)がタルクである請求項1~10のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項12】 成分(B)がスチレンおよび/または(メタ)アクリロニトリルおよび/または(メタ)アクリレートを含有する1種若しくはそれ以上のポリマー若しくはコポリマー並びに該ポリマー若しくはコポリマーのいずれかとブタジエン若しくはブタジエン-スチレン若しくはブタジエン-アクリロニトリルを含有するゴムまたはイソプレン若しくはシリコーンゴムとのグラフトポリマーの混合物である請求項1~11のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項13】 成分(C)が燐酸トリフェニル、または他の燐酸トリアリールエステル、またはホスフェートオリゴマーまたは二価フェノールをベースにしたポリホスフェート、またはこれらの成分の混合物である請求項1~12のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項14】 成分(E)がテトラフルオロエチレンポリマーである請求項1~13のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項15】 成形された組成物が70℃若しくはそれ以上の荷重たわみ温度を示す請求項1~14のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項16】 成形された組成物が72℃若しくはそれ以上の荷重たわみ温度を示す請求項1~15のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項17】 さらに、有効量のカップリング剤、顔料、安定剤、流動助剤、離型剤、帯電防止剤、強化添加剤を含有する請求項1~16のいずれかに記載の成形用組成物。

【請求項18】 請求項1~17のいずれかに記載の組成物から製造される成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は芳香族ポリカーボネート(A)；スチレン(またはスチレン誘導体および/または(メタ)アクリレート)を含有するポリマー若しくはコポリマーおよび/またはスチレン(またはスチレン誘導体および/または(メタ)アクリレート)を含有するグラフトポリマー(B)；ホスフェートまたはホスホネートをベースにする難燃剤(C)；無機添加剤(D)；および別の難燃剤または抗ドリップ剤(E)；並びに任意に他の添加剤を含むポリマー混合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート、スチレン-含有コポリマーおよび/またはグラフトポリマー、例えばABS、並びに難燃剤を含むポリマー混合物は例えば米国特許第4,692,488号、米国特許第5,204,394号、および米国特許第5,061,745号から公知である。この先行技術によると、有機ホスフェートエステル、例えば燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニルクレジル、および/またはオリゴマー状ホスフェート類を該混合物用の難燃剤として使用することができる。テトラフルオロエチレンポリマーがしばしば該ホスフェートエステル類と組み合わせて使用され、典型的には1.6mm厚さにおけるUL-94垂直燃焼試験においてUL-V0の難燃性評価を良好な衝撃強度と一緒に達成し得る難燃性混合物および成形品を与える。他の先行技術では、例えばアラミド繊維(米国特許第5,272,193号)の如き他の添加剤が抗ドリップ性または難燃性を補助する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、先行技術に記載されたタイプの熱可塑性成形用コンパウンドは、比較的薄い部分または比較的薄い成形品においてUL-V0の難燃性評価が求められる場合、そして一般的に比較的薄い部分で難燃性を得ることは比較的難しく、また、該組成物がそのような特性を獲得して且つ他の有用な特性を依然として保持できるかは不明である点で、不利である。ホスフェート難燃性添加剤の比率が増加すると、成形品が標準的な厚さより薄い場合には、所望する難燃性が得られない可能性があり、そしていずれの場合にも例えば衝撃強度および/または荷重たわみ温度(HDT)の如き他の有用な特性がかなり低下すると思われる。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、本発明に従うポリマー混合物またはコンパウンドから製造または成形される成形用コンパウンド並びに製品にも関する。本発明に従うポリマー混合物は下記の成分を含む：

(A) 芳香族ポリカーボネート、および(B)スチレン

-含有ポリマー/コポリマーおよび/またはスチレン-含有グラフトポリマー、(または置換されたスチレン同族体/誘導体)、および/または(メタ)アクリレートをベースにしたポリマー、コポリマー、グラフトポリマー/コポリマー(ここで「(メタ)アクリレート」はアクリレート、メタクリレートのいずれかまたは両者を包括すると理解される)および(C)ホスフェートまたはホスホネートエステルをベースにした燐化合物、および(D)タルク、カオリン、雲母、および水酸化マグネシウムから選択される無機充填剤、および(E)テトラフルオロエチレンポリマー若しくはコポリマー、ポリビニリデンジフルオライド、他のフルオロポリマー、或いは赤燐、アラミド繊維若しくはアラミド粉末またはポリイミド繊維若しくはポリイミド粉末から選択される他の難燃剤および/または抗ドリップ剤、並びに、任意に他の添加剤。

## 【0005】

【発明の実施の形態】ここでの組成物は、%を使用する場合を除いて上記で定義しているように100重量部の(A)+(B)当たりの重量部を採用し、%を使用する場合には(A)+(B)+(C)+(D)+(E)成分の合計の重量%を記載している。

【0006】先行技術では、スチレンおよび/または(メタ)アクリレートをベースにしたポリマーをも含有する、多くの難燃性のポリカーボネートをベースにした成形用コンパウンドが1.5mm若しくは1.6mmまたはそれ以上の厚さにおいてUL-94-V0を示すことが報告されており、そしてそれらは上記の(A)、(B)、(C)、および(E)を含有するコンパウンドをベースにしている。

【0007】本発明で、単に特別に指定された無機添加剤(D)の導入または添加によって、この厚さ水準より実質的に薄い厚さでUL-94-V0難燃性能を達成することは、驚異的なことである。

【0008】本発明の組成物は、薄肉成形品そして特に成形品または組立て部品の部分において、1.5mmより薄い厚さにおけるUL-94-V0の性能条件に合致する難燃性が要求または望まれるような成形品または部品中の使用を、特に意図したものである。特に、1.2mm、1.1mm、1.0mm、0.9mm、0.8mm、0.7mm、0.6mm、0.5mm、0.4mmで、またはそれ以下で、および/またはこれらの厚さ範囲内のいずれかの厚さにおけるUL-V0性能が、ここで定義されているような(A)、(B)、(C)および(E)の混合物に対する上記の無機添加剤(D)の添加または導入により、驚くべきことに有用な他の特性を保持しながら達成されるのである。本発明組成物はこれらより厚い厚さにおいてもUL-V0性能を得ることができる。

【0009】1.5mmまたはそれ以上の厚さにおける

UL-V0性能を達成するための組成物は上記のように公知である。しかしながら、多様な用途のため薄肉成形品における最近の傾向は、1.5mmより薄い厚さ、例えば1.2mm若しくは1.1mm若しくは1.0mm若しくは0.9mm若しくは0.8mm若しくは0.7mm若しくは0.6mm若しくは0.5mm若しくは0.4mmの厚さ、またはその値の範囲内、若しくはそれより薄い厚さの成形または組み立て部品の一部または部分においてUL-V0難燃性能が要求または所望される。さらに、塩素または臭素を含有する難燃剤を含まないことが、環境理由または規制により望まれており、そして本発明の組成物は、塩素または臭素をベースにした難燃剤を使用しないで上記のような薄い部分における難燃性を実現するように設計されている。

【0010】本発明の組成物は、難燃性成形品用に、若しくは、コンピューター、モニター、キーボード、プリンター、ファックス機器、電話、事務機器、オーディオビジュアル装置を含む電子装置やビジネス機器、並びに特に携帯用または小型のまたは軽量の製品若しくは改良品、例えばノートブックコンピューター、パームトップ若しくは携帯コンピューター、または電子手帳若しくはパーソナルオーガナイザー、自動車電話、カメラおよびビデオカメラ、携帯用オーディオ製品並びに関連付属装置の、部品またはハウジング中で使用するため、難燃性を要求若しくは所望するような部分における成形品用に設計されている。

【0011】このような用途の多くが、難燃性の他に、衝撃強度（しばしばノッチ付きアイゾット衝撃試験により測定される）および/または例えばHDT（荷重たわみ温度:heat distortion temperature）により一般的に測定されるようある水準の耐熱性といった他の条件も要求する。

【0012】実際の仕様は、もちろん種々の用途に応じてまた実際に種々の用途モデルに応じて変動するであろう。しかしながら本発明の組成物は、上記のように1.5mmより薄い厚さ水準におけるUL-94V試験によるUL-V0を有する難燃性を示し、且つノッチ付きアイゾット衝撃試験（ISO180-1A）およびHDT試験（1.8MPaにおけるISO75）により測定される、そのような用途の使用に適当な衝撃強度および適当なHDTを示すように設計される。

【0013】ポリカーボネートをベースにした組成物並びにポリカーボネートおよびスチレンおよび/または（メタ）アクリレートをベースにしたポリマー、コポリマーまたはグラフトコポリマーを含有する配合物をベースにした組成物では、ホスフェートエステルをベースにした難燃剤が例えば衝撃強度およびHDTの如き特性を減少させていることが知られている。一般に、そのような添加剤の充填量が増加すればするほど、これらの特性の低下は大きくなる。そのようなホスフェート類の比較的高

い充填量は難燃性能をある点までは与えうるが、例えば（ここに記載されているような100重量部の（A）+（B）当たり）16重量部または17若しくは18若しくは18.4重量部若しくはそれ以上のような非常に高い充填量は、例えば本発明の主題である薄肉成形品中の使用にとっては、衝撃強度および/またはHDTが低くなりすぎ、そして非常に高いホスフェート充填量がホスフェートの移行に伴う別の問題や相対的に劣った化学的耐性を与えるため、特に有効ではない。

【0014】成形用コンパウンド中の無機充填剤または添加剤の使用は公知であり、そしてそれらは強化若しくは剛性を与えるためおよび/または価格を下げるために日常的に使用されている。多くの刊行物および特許中に、充填剤の使用については、ポリカーボネートをベースにした難燃剤並びにポリカーボネートとスチレンおよび/または（メタ）アクリレート混合物をベースにした調合物を含む成形用コンパウンドの任意成分として記載されている。

【0015】しかしながら、本発明者らは、ある種の特定の無機充填剤を有利に使用して、上記のような1.5mmより薄い厚さでUL-94-V0性能が得られるような、薄い部分での難燃性を普通に達成することができ、同時に上記の用途における使用に適する適当な衝撃強度およびHDTをも達成できることを見いだした。これによると、特定の無機充填剤は強化用に選択されるものではなく、むしろ組成物に対して難燃性および/または抗ドリップ性の増加を与えるという明確な能力のために選択される。そのような特定の無機充填剤と組成物の他の成分、特に用いた他の難燃剤または抗ドリップ添加剤との間に、多分ある程度の相乗作用があることが認められる。

【0016】この性質の組み合わせを与える有用性が見いだされた特別な充填剤は、タルク、カオリン、水酸化マグネシウムおよび雲母である。他の一般的に使用される充填剤または強化剤では、同様な厚さ水準の薄い部分のUL-V0性能（UL-94V試験により測定される難燃性は一般的に比較的薄い試験片では得られにくい）を達成し、且つ他の良好な特性も保持するという、この同じ能力を示さない。このため、全て一般的な充填剤でありそしてプラスチック成形品用の一般的な充填剤または強化剤として例示されている、例えばガラスビーズ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化アルミニウム、珪灰石、およびバーミキュライトは、ここで記載されているような1.5mm以下そして特に1.2mm若しくはそれ以下または1.0mm若しくはそれ以下の薄い部分におけるUL-94-V0を達成し、且つ例えば衝撃強度およびHDTといった適当な他の特性も達成するという、同じ能力を示さない。

【0017】実施例の表では、本発明の実施例と、充填剤を加えていない調合物、並びにUL-94V試験を測

定して上記の薄い部分でV0を達成するような難燃特性が認められなかつた一部の充填剤を用いた例とを比較したデータを示している。

【0018】非常に高い充填剤を含有する組成物の衝撃強度は、多くの薄肉成形用途において有用ではないようである。本発明者らの実験によれば、携帯用ノートブックコンピューター、自動車電話、ビデオカメラ、携帯用オーディオ機器および一般的な事務機器用部品の薄肉成形品において、実用的に適切なノッチ付きアイゾット値の下限値は6～7そして好適には7～8KJ/sqmの範囲内、また望ましくは70℃以上のHDT値である。ノッチ付きアイゾット衝撃強度は約8KJ/sqm若しくはそれ以上が最も好ましく、そしてHDT値は70℃若しくはそれ以上または72℃若しくはそれ以上が最も好ましい。

【0019】本発明の組成物例では、これらの特性の適当な下限値は、1.0mmの薄い部分のUL-V0難燃性と共に達成可能である。実際に本発明の調合物は、臭素または塩素をベースにした難燃剤を使用せずに、1.0mm若しくはそれ以下の薄い部分におけるUL-V0の難燃性能を達成しつつ、8KJ/sqm以上のそして10KJ/sqmを越えるアイゾット値と、70℃若しくはそれ以上のそして72℃または74℃若しくはそれ以上のHDT値と共に達成した。

【0020】無機添加剤の非常に高い充填量はあまり有用ではなく（例えば実施例の表中の実施例10-56を参照のこと）、そして同様に、ホスフェートエスチル類の非常に高い充填量もあまり有用ではない。実施例の表中で、実施例番号11-86および11-83並びに他の実施例では高いホスフェート充填量の影響を示しており、そのような高い比率は適当なHDTの達成をもたらさず、しかも衝撃強度も幾分低くなる。

【0021】一般的には組成物中で適当なHDTおよび/または衝撃強度を得るために（100重量部の(A)+(B)当たり）約16重量部以下のホスフェートまたは燐化合物（成分C）の比率であることが必要である。特定の無機充填剤が本発明で特定したように存在する時には、成分（C）の添加剤は、薄肉難燃性を得るのに望ましい低比率の存在でよく、そしてこれにより衝撃強度およびHDTの良好なバランスが達成できる。このため、100重量部の(A)+(B)当たり16重量部若しくはそれ以下そして好適には15重量部若しくはそれ以下または14重量部若しくはそれ以下の成分

（C）の比率を使用することができる。要求される成分（C）の最少比率は約8重量部であり、本発明の組成物から製造される薄肉成形品は要求される難燃性を満足する。このため、本発明の組成物中、成分（C）が100重量部の(A)+(B)当たり8～16または8～15または8～14または8～13重量部で、特定の無機充填剤（D）がここに記載されているように存在している

とき、1.0mm厚さにおけるUL-V0の難燃性および70℃または72℃または74℃またはそれ以上の荷重たわみ温度（HDT）を達成できる組成物を与えるのに最も有用である。

【0022】本発明の組成物において（100部の(A)+(B)当たり）12重量部までの特定の無機充填剤（D）の存在が、薄い部分における適当な衝撃強度および70℃若しくはそれ以上の良好なHDTと共に難燃性を可能にし、それはここに記載されているような薄肉用途に適しており、且つこれらの特性の組み合わせは特定成分の範囲内でのホスフェートエスチル難燃剤の比率を単に増加させることによっては得られないものである。さらに、100部の(A)+(B)当たり1.0、9、6、5、3、2、1およびわずかに0.6重量部を含むような比較的低比率の無機充填剤（D）であっても有効であり、且つこれら特性の良好なバランスを得ることができる。特定の充填剤（D）は、(A)+(B)+(C)+(D)+(E)の9、7.5、5、4.9、4.4、3.0、2.5、2.0、1.5、1.0およびわずかに0.5重量%でさえ、そしてこの範囲内の充填量において有効である。これは実施例11-70ないし11-80および11-88および10-55および他に示した実施例で説明されている。

【0023】無機添加剤（D）を使用することにより、相対的に低比率の有機ホスフェートエスチル系難燃剤を用いて、こうしたV-0の達成が可能になる。これは適当な実使用可能温度または荷重たわみ温度（HDT）を維持するのを助け、および/または成形品の剛性を維持若しくは改良するのを助け、および/または成形中および/または実使用時に高い充填量のホスフェートエスチルの存在のためにしばしば起きる可塑化および/または移行問題を減ずるのを助ける。本発明のコンパウンドの流動性は、上記の厚さ位薄い部分を少なくとも部分的に含有する複雑な部品の射出成形を十分に可能にするものである。さらに、本発明の調合物は低比率の難燃剤または抗ドリップ剤（E）の追加で、これらの薄い部分の難燃性能を達成しており、そしてこのことは、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のように非常に高価な添加物では有利である。

【0024】ポリカーボネートおよび他のポリマーの比がこれらの特性に影響を与えるであろうが、本発明の組成物はむしろ、上記のような薄肉成形部品における有用な特性の組み合わせの達成および下記の限度内で定義される組成物の使用に特に目標をおいている。

【0025】ポリマー混合物は従来の製造技術に従い、例えば、該成分を押出機または連続的混合機若しくは混練機中で混和することにより得られる。これらの組成物は各成分を公知の方法で混合し、そして次に生じた混合物を標準的な装置、例えば内部混練機またはシングルスクリュー若しくはツインスクリュー押出機の中で、例え

体おもひめまなはて(若を) は更に好適にはを食むは他の  
きの範囲内誘導度の単位溶融有機和またでは溶融。  
押出する 3 上無水サ製造き酸の好適別誘導体の方法  
を徐類おまなは置換され置換付近ではにはを食むは高い  
温度若ルやは低い温度あるいは好適食文化も供給ノマー  
は。【0030】本発明は從酸成形用コングリタレドは成形品  
酸製造用は使酸できる。特徴タ成形品は射酸成形または  
ブレタ成形以此ル製造するお他の極形態きてはを  
備製造されたシ脂環式た蔵セラルからの深綾たはまる  
成形品の製造があるリレート類である。これらのコポリ  
マは2 2 わよなポリの組成物特にその一般的な製  
造方法にはり得るに過ぎない。1. 6 / 1. 5 mm以  
下の厚さにお水透明に従うおり達成する方法はなれどレ  
酸有種基セグは複数種の無機添加剤と、1 種若びくは複  
数種の有機化合物(例えればアセト酸または芳香環ゆ  
任箇若素化され以求の有機基側置換されるとの組  
み合並びに、(ポリ)カタボリコキトリルおびまではア  
タリサルトリルおよびアセト酸または無水マレイン酸の  
まは無水ポリマシ酸の誘導体(例えばポリマニの組み  
合せ)とお緒び使用する本発明の組成物は系通常知ら  
れてじあが構成は長期であるものより薄い成形厚さにお  
いて U B-5V0 を達成するがりができない有機物に、またア  
タリな調合物は糖タタキリとて良好な流動性を保持する  
ために(例えば射酸成形は正規を必ずしも薄い部分まで  
は若200%多量肉が有する領域若し)この部分を含むす例  
えばメタクリル酸メチルおよび/または脂肪族、アルコ  
キシ、脂環式、芳香族、メタ(アクリレート)エステル  
類等のアクリル/メタクリル酸の他のエステル類、およ  
び/またはアクリル/メタクリル酸および/またはビニ  
ルエステル類および/または無水マレイン酸およびその  
誘導体および/またはアクリロニトリル/メタクリロニ  
トリル、並びに任意にスチレン若しくはスチレン誘導体  
/置換スチレン類または他のコモノマーから製造され  
る。

【0036】スチレンおよび/または(メタ)アクリレ  
ート含有グラフトポリマーは、モノマーをゴムにグラフト化  
することにより得られる。適するゴムの例はポリブ  
タジエン、ブタジエン-スチレン、ブタジエン-アクリ  
ロニトリルコポリマー並びに他のゴム、例えはアクリレ  
ートゴム、シロキサンゴム、弗素化されたゴム/エラス  
トマーおよびE PDMゴムである。モノマーの混合物を  
これらのゴムにグラフト化することができる。適するモ  
ノマーにはビニル官能性モノマー、例えはアクリレート  
/メタクリレートエステル類、スチレンおよびその誘導  
体、アクリロニトリル/メタクリロニトリル、マレイミ  
ド類、無水マレイン酸および無水マレイン酸の他の誘導  
体、アクリル/メタクリル酸、または他のラジカル重合  
可能な構造体が含まれる。

【0037】本発明に従うポリマー混合物は、好適に  
は、グラフトポリマーとして、スチレンおよび/または

で存在するチルネチカルお虫がオキセボ芳香環帶でく個  
若ボリはそれ以虫のデロボリ原子若たははくボリおよび  
他虫を他の有機基で置換され添焼またはオタタダ纖維  
若リタリ粉末がはオタタダ纖維若リルは粉球/母造  
は無水マレイン酸およびまは無水または赤酸の誘導  
体例おば少なくとも類種お他ひ難燃性添加剤または抗  
オキシ化剤、を含むのであるがお他ひ添加剤混在  
物を含むに含まれ化することにより得られる生成物を  
含む。【0029】A. 芳香族ポリカーボネート類

熱可塑性芳香族透明な従ボボサヤ類混合物の物質をあ  
りボセモと一般的には立価フキボサヤ化合物をボボ  
シト有機体との反応に(SI)製造されるが芳香族ポリカー  
ボネートの製造で使用できる立価フエとの混合物各倉が  
芳香族核も直接結合してあるは個別に加えキシ基を含  
む混合物は多核芳香族化合物を含むア該立価フエ系ボ  
リは十個若くはそれ以上耐衝撃性改基剤置換され  
本もよい。ドニ価チエ(Rohm)の混合物を使用してもよい。ド  
イロホルムの混合物を販売されるが好お止び同様な  
生成物を倉有するはまた改基のうな原料の混合物を使  
誘導体に他ひできるエノール類、例えはビスフェノール  
-4Q 0E3871エノール化合物または1, 1-ビス-(4

本発明のポリアセチル混合物はク本エチサシ若またはホスホ  
ネールエタルである混合物を含むがの製造は  
使用してもよい、例えはトリアリールまたはトリ  
オルキルエタルは枝状状がリカーボネルホルム類は含む  
アート、または混合ホスフェートおよび/またはホスホ  
ネートエステル、および/またはジホスフェート、例えは  
レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール  
-A-または他のビスフェノールジホスフェートまたは多  
価化合物の他のジホスフェートおよび/またはオリゴマ  
ー状ホスフェートまたは二価若しくは多価化合物から誘  
導されるホスホネート、または他のポリホスフェートで  
あってよい。

【0040】本発明に従う使用に適する成分(C)の  
化合物としては、例えは、ジホスフェート類、トリフェ  
ニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリ  
ブチルホスフェート、ジフェニル-2-エチルクレジル  
ホスフェート、トリ-(イソプロピル-フェニル)-ホ  
スフェート、メチルホスホン酸ジフェニルエステル、フ  
エニルホスホン酸ジエチルエステル、ジフェニルクレジ  
ルホスフェート、トリブチルホスフェート、およびオリ  
ゴマー状ホスフェート類が含まれる。

【0041】本発明に従うポリマー混合物中で使用でき  
るオリゴマー状ホスフェート類は別個の化合物として  
または数種のオリゴマー類の配合物の形態で使用する  
ことができる。モノホスフェート、または他のホスフェ  
ート、エステル類およびオリゴマー状ホスフェート類の混  
合物を使用してもよい。一部のオリゴマー状ホスフェ  
ート類の例は米国特許第5, 204, 394号に示されて  
いるが、他のオリゴマー状構造も適する。ホスフェート

類および/またはオリゴホスフェート類が液体であるかまたは低融点固体である場合には、それらは直接(押出機中に供給されて)使用してもよく、または別のポリマー、例えばポリカーボネートまたはステレン系若しくはアクリル系ポリマー、コポリマー、三元コポリマー、グラフトポリマー、またはエチレンコポリマー、例えばエチレン酢酸ビニルコポリマーを含む他のポリマー中のマスター・バッチとして使用してもよく、あるいは、それらを例えば、シリカまたは多孔性ポリマーまたは他の多孔性若しくは高表面積粒子のような適当な基質上に予備吸収若しくは吸着させて、自由流動性粉末を製造してもよい。

【0042】D. 無機添加剤

無機充填剤および添加剤はプラスチックコンパウンドにおいて公知である。本発明で適する無機充填剤/添加剤は、タルク、雲母、カオリン(か焼された等級を含む)または水酸化マグネシウムのような一般的に公知であるものから選択される。これらの充填剤の混合物、あるいは種々の等級の充填剤/添加剤も使用できる。主としてこれらのタイプの鉱物も有用である。

【0043】好適な特定の無機添加剤または充填剤は、入手可能なら比較的微細な等級のものであるが、このことはコンパウンド中で、難燃性および/または抗ドリップ性を増加させる有効な添加剤として機能するために、必須ではない。タルクは比較的微細な粒子等級の特に好適な添加剤である。ある場合には、無機添加剤を未希釈の粉末状で使用してもよく、またはそれを別のポリマーまたは結合剤または担体中でマスター・バッチとして使用してもよい。

【0044】例えば、8ミクロン以下の粒子が50重量%以上、または8ミクロン以下の粒子が70重量%以上、または8ミクロン以下の粒子が90重量%以上のような粒度分布のものが有用である。例えば、充填剤粒子が、8ミクロン以下の粒子が95または98重量%のような粒度分布のものが有用である。10ミクロン以下の粒子が90重量%または95重量%または99重量%の粒度分布が有用である。4または5ミクロン以下の充填剤粒子が70または80または90重量%の粒度分布も適する。これら以外の他の範囲も有用である。

【0045】無機添加剤は、結晶水または他の形態の吸収若しくは吸着された水分を含有していてもよい。希望により、種々の表面処理剤またはコーティングまたはカップリング剤が充填剤上に存在していてもよい。そのようなコーティング剤はカップリング剤または接着促進剤を含んでいてもよい。

【0046】E. 他の難燃剤

上記のホスフェート類またはホスホネート類の他に、本発明に従うポリマー混合物は、弗素含有ポリマー、特に1種若しくは複数種のテトラフルオロエチレンポリマーまたはビニリデンジフルオライドポリマー、赤磷、また

はアラミド粉末若しくは纖維、またはポリイミド纖維若しくは粉末から選択される、難燃性または抗ドリップ性を有する他の1種若しくは複数種の添加剤を含んでいてもよい。

【0047】本発明に従う使用に適するフルオロポリマーには、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマーまたは少量の弗素を含まない共重合可能なエチレン系不飽和モノマーを含有するテトラフルオロエチレンコポリマー、またはポリビニリデンジフルオライドまたはビニリデンジフルオライドを含有するコポリマーが含まれる。テトラフルオロエチレンポリマーが好適に使用される。適するテトラフルオロエチレンポリマーは、粉末または纖維状である。また、テトラフルオロエチレンポリマーのエマルジョンと、グラフトおよび/または他のポリマー成分の1種若しくは複数種のエマルジョンを凝集させた混合物の形態で使用してもよい。

【0048】赤磷は、マイクロカプセル化されたまたはコーティングされたまたは安定化された物質(例えばオルブライト・アンド・ウィルソン社製の「アムガードCRP」)として使用してもよく、そして注意して使用すべきである。赤磷は入手したままの状態で使用してもよく、または赤磷を別のポリマー、例えばポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート若しくはポリブチレンテレフタレートの中に、またはステレン若しくはアクリレート含有ポリマー(上記の(B)で挙げられているようなホモポリマー、コポリマー、三元コポリマー、およびグラフトポリマーを含む)の中に、またはエチレン若しくはプロピレンポリマーまたはコポリマー若しくは三元コポリマー、例えばエチレン-酢酸ビニル、エチレン-アクリル酸エチレン、アイオノマー類の中に、または配合物、例えばポリカーボネート-アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(PC-ABS)の中に、または他のポリマー若しくは担体の中に予備分散させたマスター・バッチとして使用してもよい。

【0049】アラミド纖維または粉末は公知であり、そして、切断された纖維、フロック若しくはフィブリルとして、または粒子(球形若しくは不規則形)として使用することができる。有用なアラミド纖維または粉末は、例えばデュポン(DuPont)社の「ケブラー(Kevlar)」、またはアクゾ(Akzo)社の「ツワロン(Twaron)」として供給されている。

【0050】他の添加剤

他の添加剤も、任意に含まれていてもよい。上記の成分の他に、本発明に従うポリマー混合物は、1種若しくはそれ以上の一般的な添加剤、例えば他の充填剤、強化用纖維、安定剤、流動助剤、顔料および染料、耐衝撃性改良剤、可塑剤、離型剤および帯電防止剤を含有していてもよい。このため、例えば、本発明に従う熱可塑性成形

用コンパウンドは、他の公知の添加剤、例えばポリカーボネート類、またはスチレンおよび／若しくはメタ（アクリレート）系のホモポリマー、コポリマー、三元コポリマー、およびグラフトポリマーあるいは他の熱可塑性ポリマーを含有していてもよい。

【0051】流動性改良剤、例えばシロキサンまたは他の珪素含有ポリマーが存在していてもよい。他の流動用添加剤、例えばアイオノマー状ワックスまたは低分子量ポリマーを含むポリオレフィンまたは官能性ポリオレフィン類またはポリオレフィンコポリマーが存在していてもよい。ポリエステルワックス、合成および／または天然ワックス、またはポリエーテルワックスまたは添加剤を使用することもできる。

【0052】カップリング剤または接着促進剤が含まれていてもよい。カップリング剤の例として、種々の反応性有機官能基を有するシラン類；ネオアルコキシチタネット類および混合アルミノ-若しくは珪素-チタネット類および燐含有チタネット類を含むチタネット類；アルミニネット類およびジルコニウムアルミニネット類およびジルコネート類が含まれる。好適なカップリング剤はシラン類および／またはチタネット化合物、例えば米国、ペイオンのケンリッヒ・インコーポレーテッド社により供給される「ケン・リアクト／リカ」のようなものである。そのようなカップリング剤は、通常低比率で、例えば無機充填剤に対し0.1～5重量部で使用される。顔料、例えば二酸化チタンおよび／またはカーボンブラックを使用してもよい。他の顔料を使用してもよい。

#### 【0053】

【実施例】表に示されている成分を、ツインスクリュー押出機の中で、200～280°Cで、ほとんどは230～250°Cで混和した。粒状化して、乾燥した後、得られたペレットを、UL-94-V燃焼試験で指定されている試験片に射出成形した。すなわち、 $t$  mm [ここで $t$ は厚さ（例えば1.2 mm若しくは1.0 mmまたは他の厚さ）] を有するUL指定寸法のサンプルを射出成形し、コンディショニングし、そしてUL規格に則り、試験した。

#### 【0054】指定された試験において、

- ①個別の各試験片の残炎時間 $t_1$  または $t_2$  が10秒間であり；
- ②5個の試験片に対する全ての処理による各組の残炎時間（ $t_1 + t_2$ ）の合計が50秒間であり、
- ③2回目の接炎後の各試験片の残炎時間と残燐時間との合計（ $t_2 + t_3$ ）が30秒間であり、
- ④各試験片の、保持クランプまでの残炎と残燐がなく、
- ⑤試験片の発炎物質または滴下物による、標識用綿の着火がない、

場合には、UL-94-V-0等級が達成される。

#### 【0055】他のUL-94等級（例えばV-1、V-2）はV-0より難燃性が低く、そして上記の基準を満

たさない系に適用される。「不合格」は試験片が30秒間にわたり燃焼し続ける場合である。

【0056】ある厚さにおけるUL評価を取得したことは、一般的に、その特定の厚さよりも厚い場合においても同一の評価を得られるであろうことを示している。そして、3.2 mm以内の2種（若しくはそれ以上の）の厚さの試験片について、UL試験を行うことにより確認される。このため、一例では、所望する比較的薄い厚さおよびその比較的薄い厚さより2～3 mm厚い別の厚さを使用することができる。これにより、UL-94試験に関する全ての基準が合致するなら、試験した比較的薄い厚さが「最小厚さ」であるとの評価が可能になる。

【0057】表中のデータで報告されるUL結果は、UL-94垂直燃焼試験の指針および推奨に従った発明者らの研究室における評価のものである。燃焼試験「V-0」という結果は、V-0に関する（UL-94試験規格における）上記の基準に、本発明者らの評価が合致したものである。「V-1」、「V-2」および「不合格」に関しても同様である。

【0058】ノッチ付きアイゾットおよびHDT試験に関しては、サンプルをノッチ付きアイゾット試験および1.8 MPaにおけるISO75用の仕様ISO180-試験片タイプ1A（4 mm厚さ）の寸法に従って射出成形した（120°C/時間の加熱速度、10 mm×4 mm×120 mmのサンプル、100 mmスパン使用）。

#### 【0059】実施例の表中の物質

PC-26およびPC-28は、塩化メチレン中0.5重量%において、25°Cでウベローデ粘度計を使用して測定した結果、それぞれ1.28および1.29の相対粘度であったビスフェノール-Aのポリカーボネートである。ABS-Fは、通常28～37部のブタジエンを含有する高衝撃性グレードのアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフトポリマーである。ABS-Cは高流動性-高衝撃性のアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフトポリマーである。通常、約30 kg-cm/cmのアイゾット衝撃強度（ASTMD-256）および約4.8 g/10分のメルトフロー指数（ASTMD-1238、200°C×5 kg、条件G）を示す。SANはスチレンとアクリロニトリルのコポリマーである。市販の射出成形グレードとして、バイエル社製「ルストランSAN32」が使用された。

【0060】タルクは、例えば98重量%が8ミクロン以下の粒度分布を有するノルウェイジアン・タルク社製「ウェストミンタルク」、または99重量%が10ミクロン以下の粒度分布を有するノルウェイジアン・タルク社製「ミクロタルクITエクストラ」、または90重量%が4ミクロン以下の粒度分布を有するナインツッシュ社製「ミクロラインA-3」等の市販品を用いた。

【0061】使用されたバーミキュライトは、デュプレ・バーミキュライト社製「ミクロナイズド・バーミキュ

ライト」または「ミクロン・バーミキュライト」であつた。

【0062】使用されたカオリンは、イングリッシュ・チャイナ・クレイ (ECC) 社製の「デヴォライト」であった。雲母は、例えばミクロファイン・ミネラルズ社の「SX-300」および「SX-400」を用いた。ワラストナイトは、R. T. ヴァンデルビルト・カンパニー・リミテッド社製の「ヴァンシルEW-10」または「ヴァンシルG」等の市販品を用いた。二酸化チタンは、チオキシド社製の「R-TC30」等の市販品を用いた。水酸化マグネシウムは、デッド・シイ・ペリクラーゼ社製の「FR20」を用いた。

【0063】ガラスビーズは、クロキシトン・アンド・ガリイ社製の「スフェリグラス5000CP03」を用いた。酸化アルミニウムおよび炭酸カルシウムは、シグマ・アルドリッヂ社から入手可能な市販品を用いた。

【0064】Silox. は50%マスターバッチ状のポリシロキサン添加剤である（示されている含有量はマスターバッチに関するものであるため、実際のシロキサン含有量は示されているものの半分である）。残りの内容物は、実施例ではポリプロピレン担体である。他のポ

リマーをこのマスターバッチ用に使用してもよい。

【0065】IMは耐衝撃性改良剤であつて、ローム・アンド・ハース社製「パラロイドコアシェル改良剤」である。

【0066】TPP=磷酸トリフェニル。

オリゴマー=ホスフェートオリゴマーで、「アクゾ・フィロフレックスRDP」または「FMCレオフォスRDP」または他のオリゴマー（類）。

R P=安定化された赤磷であり、実施例ではABSである担体樹脂中の50%赤磷含有量のマスターバッチとして使用される（マスターバッチ含有量が示されているため、実際の赤磷含有量はこの50%である）。他のポリマーをこのマスターバッチ用に使用してもよい。

PTFE=「フルオン」グレードのようなポリテトラフルオロエチレン。

CB=カーボンブラック。

WAXは、ポリカーボネート系の混合物中において、流動性改良および/または離型に適するポリエステル系ワックスを用いた。

【0067】

【表1】

実験No.	10-55	10-56	11-86	11-83	11-87	11-70	11-80	11-71	11-88
PC-26	80.9	83.4	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9
ABS-F	19.1	16.6	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
TPP	6.4	7.2	11.6	9.2	12.7	10.4	8.1	8.1	11.6
オリゴマー	6.2	7.1	11.6	9.2					
タルク	3.5 (3.0%)	30.1 (20.8%)				5.8 (5%)	3.5 (3.1%)	11.6 (9.7%)	3.5 (3.0%)
PTFE	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アイソット衝撃強度 4mm/kJ/sq.m	11.5	3.3	3.3	5.6	33.5	11.7	30.6	10.4	28.9
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1/V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 0.9mm	V-0					V-0	V-0	V-0	V-0
HDT/°C			60	67	76	82	88	90	

【0068】

【表2】

実験No.	11-72	11-73	11-74	11-75	11-76	11-67	11-77	11-68	11-78	11-69	11-79
PC-26	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9
ABS-F	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
TPP	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
タルク	17.3 (14.7%)	11.6 (9.3%)	9.2 (7.5%)	5.8 (4.9%)	5.2 (4.4%)	3.5 (3.0%)	2.9 (2.5%)	2.3 (2.0%)	1.7 (1.5%)	1.2 (1.0%)	0.6 (0.5%)
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アイソット衝撃強度 4mm/kJ/sq.m	6.2	7.3	7.5	8.7	8.8	11.8	17.6	20.9	21.3	11.8	25.2
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
HDT/°C	81		78	77		76				76	76

【0069】

【表3】

実験No.	11-81	11-82	10-76	10-92	10-90	10-75	10-97	10-98	11-85	10-96	11-05
PC-26	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9
ABS-F	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
TPP	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
タルク			3.5(3.0%)								
TiO <sub>2</sub>							3.5(3.0%)				
CaCO <sub>3</sub>								3.5(3.0%)			
Mg(OH) <sub>2</sub>				3.5(3.0%)							
雲母	3.5(3.0%)										
カオリン		3.5(3.0%)									
ガラスピーツ									3.5(3.0%)		
ワラストナイト					3.5(3.0%)						
酸化アルミニウム										3.5(3.0%)	
バーミキュライト											3.5(3.0%)
アイソッド衝撃強度 4mm/kJ/sq.m	12.9	11.9	11.8						5.9		
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1/V-2	V-1	V-1	FAIL	V-2	V-2
UL 1.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1/V-2	V-0/V-1	V-2	FAIL	V-0/V-1	V-2

【0070】

【表4】

実験No.	11-89	11-90	11-91	11-92	11-94	11-98	12-03	11-99	12-04	12-00	12-05
PC-26	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	75	75	75	75	75	75
ABS-F	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	25	25	25	25	25	25
TPP	10.4	9.2	8.1	6.9	12.7	13	13	14	14	15	15
タルク	3.5 (3.1%)	3.5 (3.1%)	3.5 (3.1%)	3.5 (3.2%)	23.1 (16.9%)	3.5 (3.0%)		3.5 (3.0%)		3.5 (2.9%)	
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アイソッド衝撃強度 4mm/kJ/sq.m	31.5	34.9	34.9	39.8	5.1	35.5	39.4	31	40	28.9	35.2
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	FAIL	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2
HDT/°C						74	73	72	71	70	68

【0071】

【表5】

実験No.	10-84	11-57	10-87	11-58	10-80	10-82	10-83	10-79	12-80	12-55
PC-26						73.3	81.4			75
PC-28	80.5	80.5	80	80	70			77	77	
ABS-F										25
ABS-C	19.5	19.5	20	20	30	26.7	18.6	23	23	
TPP	4.9	4.9	5.9	5.9	7	11	12.8	7.1	7.1	13
オリゴマー	4.9	4.9	5.9	5.9	8.3			7.1	7.1	
タルク			5.9 (5.0%)			5.8 (4.8%)	10.3 (8.0%)		3.5 (3.0%)	2 (1.7%)
カオリン	12.3 (10.0%)				12.8 (10.0%)					2 (1.7%)
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
RP						2.4	5.1			
UL 1.0mm	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V0	V-0	FAIL	V-0	V-0
UL1.2mm	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V0	V-0	V-2	V-0	V-0

【0072】

【表6】

実験No.	06-52	06-53	06-54	12-69	12-79	12-01	12-06	12-02	12-07
PC-26	80.9	81	80.9	80.9	80.9	75	75	75	75
ABS-F	19.1	19	19.1	19.1	19.1	25	25	25	25
TPP	6.5	6.9	6.4	12.7	12.7	16	16	17	17
オリゴマー	6.4	6.8	6.2						
タルク	5.9 (5.0%)	12.6 (10.0%)	3.5 (3.0%)	1.1 (1.0%)	0.6 (0.5%)	3.5 (2.9%)		3.5 (2.9%)	
PTFE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-1
アイソッド衝撃強度 4mm/kJ/sq.m						29.4	35.7	25	32.4
HDT/°C						70	68	67	65

【0073】

【表7】

実験No.	10-46	10-47	10-48	10-49	10-50	10-52	10-53	12-53	12-54
PC-26	80.9	80.9	82.8	79.1	80.4	80.9	79.1	85	85
ABS-F	19.1	19.1	17.2	20.9	19.6	19.1	20.9	15	15
TPP	6.4	5.2	6.5	6.2	6.5	6.4	5.6	6	6
オリゴマー	5.1	6.2	6.4	6.1	6.4	6.2	5.5	6	6
タルク	3.5 (3.0%)	3.5 (3.0%)	3.6 (3.0%)	3.4 (3.0%)	3.6 (3.1%)	2.3 (2.0%)	2.8 (2.5%)	2.8 (2.5%)	
PTFE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
UL 1.0mm	V-0	V-1							
アイソッド衝撃強度 4mm/kJ/sq.m								9.6	16.6
HDT/°C								78	77

【0074】

【表8】

実験No.	10-33	10-69	10-17	10-68	10-35	10-70	09-11	10-71	10-37	08-80	08-81	08-83
PC-26	79.8	79.8	79.8	79.8	82.1	82.1	81	81	81	81	81	61.2
PC-22												18
SAN	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	8.6
ABS-F	14.2	14.2	14.2	14.2	11.9	11.9	13	13	13	12	12	12.2
TPP	6	6	7.1	7.1	4.7	4.7	7	7	7	7	7	7.3
オリゴマー	6	6	7.1	7.1	9.5	9.5	7	7	7	7	7	7.3
タルク	3.6 (3.0%)		3.6 (3.0%)		3.6 (3.0%)		3.6 (3.0%)		3.6 (3.0%)	3.6 (3.0%)	3.6 (3.0%)	3.7
RP	2	2										3
PTFE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Silox.			1	1				1	1		1	
ワックス	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
UL 0.5mm	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
HDT/°C							79					

フロントページの続き

(72)発明者 アラン ファニホフ  
 イギリス ジーユー2 5エーエフ サリ  
 一州 ギルフォード サリー リサーチ  
 パーク ヌージェント ロード 10 コウ  
 ベスチール ヨーロッパ リミテッド  
 リサーチ ラバラトリィー内

(72)発明者 マーチン トーマス デービス  
 イギリス ジーユー2 5エーエフ サリ  
 一州 ギルフォード サリー リサーチ  
 パーク ヌージェント ロード 10 コウ  
 ベスチール ヨーロッパ リミテッド  
 リサーチ ラバラトリィー内

(72)発明者 フィリップ トイ  
イギリス ジーユー2 5エーエフ サリ  
ー州 ギルフォード サリー リサーチ  
パーク ヌージェント ロード 10 コウ  
ベ スチール ヨーロッパ リミテッド  
リサーチ ラバラトリィー内

(72)発明者 ジョセフ アンジェロ キャピテリ  
イギリス ジーユー2 5エーエフ サリ  
ー州 ギルフォード サリー リサーチ  
パーク ヌージェント ロード 10 コウ  
ベ スチール ヨーロッパ リミテッド  
リサーチ ラバラトリィー内

(72)発明者 ピーター ジョン アイブス  
イギリス ジーユー2 5エーエフ サリ  
ー州 ギルフォード サリー リサーチ  
パーク ヌージェント ロード 10 コウ  
ベ スチール ヨーロッパ リミテッド  
リサーチ ラバラトリィー内

【外国語明細書】

1 Title of Invention

**Flame Retardant Polycarbonate - Styrene (or Acrylate) polymers,  
and/or Copolymers and/or Graft Polymer/copolymer Mixtures**

2 Claims

1. A flame retardant thermoplastic moulding composition which is useful in the moulding of thin-walled plastic parts or sections of such parts and which, when moulded, can achieve UL-V0 flame retardant performance according to the UL-94 Vertical Burning test at a thickness of 1.0 mm and which comprises:
  - (A) aromatic polycarbonate(s) at 73-85 parts by weight;
  - (B) one or more polymer(s) and/or, copolymer(s) and/or graft polymer(s) containing styrene or styrene derivatives and/or acrylate or methacrylate derivatives at a total of 15-27 parts by weight ;
  - (C) one or more phosphorous compound(s) which are phosphate ester(s) and/or phosphate oligomer(s) and/or phosphonates at 8-16 parts by weight per 100 parts by weight of (A)+(B);
  - (D) inorganic filler(s) selected from, talc, kaolin, mica, and magnesium hydroxide, present at a total of 0.5-12 parts by weight per 100 parts of (A)+(B) ;
  - (E) at least one other flame retardant additive or anti-drip agent selected from tetrafluoroethylene polymers or copolymers, or other

fluoropolymers, or red phosphorous or aramid fibre or powder, present at 0.1-2.5 parts by weight per 100 parts of (A) + (B).

2. A moulding composition according to claim 1 in which component (A) is present at 75-85 parts by weight and component (B) is present at 25-15 parts by weight.
3. A moulding composition according to claims 1-2 in which component (C) is present at 8-16 parts by weight.
4. A moulding composition according to claims 1-2 in which component (C) is present at 8-15 parts by weight.
5. A moulding composition according to claims 1-2 in which component (C) is present at 8-14 parts by weight.
6. A moulding compound according to claims 1-5 in which component (D) is present at a minimum of 0.5 weight % but less than 10 weight % of the total of the components (A) + (B) + (C)+ (D) + (E).
7. A moulding compound according to claims 1-5 in which component (D) is present a minimum of 0.5 weight % but at less than 5 weight % of the total of components (A) + (B) + (C) +(D)+(E).
8. A moulding compound according to claims 1-5 in which component(D) is present at 0.5-4.9% by weight of the total of components (A)+(B)+(C)+(D)+(E).
9. A moulding compound according to Claims 1-8 in which component (E)

is present at 0.2-2.5 parts by weight.

10. A flame retardant thermoplastic moulding composition which is useful in the moulding of thin-walled plastic parts or sections of such parts and which, when moulded, can achieve UL-V0 flame retardant performance according to the UL-94 Vertical Burning test at a thickness of 1.0 mm and which comprises:

- (A) aromatic polycarbonate(s) at 75-85 parts by weight;
- (B) one or more polymer(s) and/or, copolymer(s) and/or graft polymer(s) containing styrene or styrene derivatives and/or acrylate or methacrylate derivatives at a total of 15-25 parts by weight ;
- (C) one or more phosphorous compound(s) which are phosphate ester(s) and/or phosphate oligomer(s) and/or phosphonates at 8-14 parts by weight per 100 parts by weight of (A)+(B);
- (D) inorganic filler(s) selected from, talc, kaolin, mica, and magnesium hydroxide, present at a minimum of 0.5 weight % and less than 5 weight % of the total weight of components (A)+(B)+(C)+(D)+(E);
- (E) at least one other flame retardant additive or anti-drip agent selected from tetrafluoroethylene polymers or copolymers, or other fluoropolymers, or red phosphorous, present at 0.2-2.5 parts by weight per 100 parts of (A) + (B).

11. A moulding compound according to claims 1-10 in which component(D) is a talc.

12. A moulding compound according to claims 1-11 in which component (B) is a mixture of one or more polymers or copolymers containing styrene and/or (meth)acrylonitrile and/or (meth)acrylate and a graft polymer of any of such polymers or copolymers with a rubber containing butadiene or butadiene-styrene or butadiene-acrylonitrile or isoprene or a silicone rubber.
13. A moulding compound according to claims 1-12 in which component (C) is triphenyl phosphate, or other triaryl phosphate ester, or a phosphate oligomer or polyphosphate based on a dihydric phenol, or a mixture of these components.
14. A moulding composition according to claims 1-13 in which component (E) is a tetrafluoroethylene polymer.
15. A moulding composition according to claims 1-15 in which the moulded composition exhibits a heat distortion temperature of 70°C or more.
16. A moulding composition according to claims 1-15 in which the moulded composition exhibits a heat distortion temperature of 72°C or more.
17. A moulding composition according to claims 1-16 which in addition also contains effective amounts of coupling agents, pigments, stabilisers, flow-aids, release agents, anti-static agents, reinforcing additives.
18. Moulded articles prepared from the compositions according to claims

1-18.

### 3 Detailed description of Invention

This invention relates to a polymer mixture which comprises an aromatic polycarbonate (A); a styrene (or styrene derivative and/or (meth)acrylate) containing polymer or copolymer and/or a styrene (or styrene derivative and/or (meth)acrylate) containing graft polymer (B); a phosphate or phosphonate based flame-retardant (C); an inorganic additive (D); and a further flame retardant or anti-drip agent (E); and optionally, other additives.

Polymer mixtures which comprise an aromatic polycarbonate, a styrene-containing copolymer and/or graft polymer, for example, ABS, and a flame-retardant are known, for example, from US 4,692,488, US 5,204,394, and US 5,061,745. According to this prior art an organic phosphate ester, for example, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, and/or oligomeric phosphates, can be used as a flame-retardant for such mixtures. Tetrafluoroethylene polymers are often used in combination with such phosphate esters to provide flame retardant mixtures and mouldings which can achieve a flammability rating of UL-V0 in the UL-94 vertical burning test typically at a thickness of 1.6mm, together with good impact strength. In other prior art other additives may assist anti-dripping or flame retardancy such as aramid fibres (US 5,272,193).

However, thermoplastic moulding compounds of the type described in the prior art have the disadvantage that if a UL-V0 flammability rating is required in thinner sections or thinner moulded articles - and it is generally more difficult to achieve flame retardancy in thinner sections - then it is not clear that such compositions could achieve such performance and still retain other

useful properties.

Increasing the level of the phosphate flame retardant additive may not be successful in achieving the desired flame retardant rating at lower than typical thicknesses and will in any case reduce other useful properties such as impact strength and/or heat distortion temperature (HDT) significantly.

The present invention also relates to moulding compounds and articles formed or moulded from the polymer mixtures or compounds according to the invention.

The polymer mixture according to the invention comprises the following constituents:

- (A) an aromatic polycarbonate, and
- (B) a styrene-containing polymer/copolymer and/or a styrene-containing graft polymer, (or substituted styrene analogues/derivatives), and/or (meth)acrylate based polymers, copolymers, graft polymers/copolymers (where '(meth)acrylate' is understood to encompass either or both of acrylate, methacrylate) and
- (C) a phosphorous compound based on a phosphate or phosphonate ester, and
- (D) an inorganic additive selected from talc, kaolin, mica, and magnesium hydroxide and
- (E) a further flame-retardant and/or anti-drip agent selected from tetrafluoroethylene polymers or copolymers, polyvinylidenedifluoride, other fluoropolymers, red phosphorous, aramid fibre or powder or polyimide fibre or powder; and, optionally, other additives.

In the discussion of compositions references are to parts-by weight per 100

parts of (A)+(B), as defined above - except where % is used which, then describes weight % of the total of (A)+(B)+(C)+(D)+(E) components.

In the prior art, many flame retardant polycarbonate based moulding compounds also containing styrene and/or (meth)acrylate based polymers are reported to exhibit UL94-V0 rating at thicknesses of 1.5 mm or 1.6 mm, or greater and are based on compounds containing (A), (B), (C), and (E) as defined above. Within the present invention it is surprising to achieve UL94-V0 flame retardancy performance at thicknesses substantially below this thickness level simply by the incorporation or addition of the particular stated inorganic additives (D).

The compositions of the present invention are specifically designed for use in thin wall mouldings and in particular to those mouldings or parts where, in some portion of the mouldings or assembled parts, flame retardancy to meet the requirements of UL-94-V0 performance at a thickness lower than 1.5 mm is required or desired. In particular, UL-V0 performance at or below 1.2 mm, 1.1 mm, 1.0 mm, 0.9 mm, 0.8 mm, 0.7 mm, 0.6 mm, 0.5 mm, 0.4mm, and/or any thickness or range within these thicknesses can surprisingly be achieved with retention of useful other properties, by addition or incorporation of the stated inorganic additive (D) to mixtures of (A), (B), (C), and (E), as defined herein. The formulations will also be able to achieve UL-V0 performance at thicknesses greater than these.

Compositions for achieving UL-V0 performance at thicknesses of 1.5 mm or greater are well known, as mentioned above. However recent trends in thin wall mouldings for many applications require or desire UL-V0 flammability performance in some parts or sections of the moulding or assembled parts at thicknesses less than 1.5mm and for example at thicknesses of 1.2 mm or 1.1 mm or 1.0 mm or 0.9 mm or 0.8 mm or 0.7 mm or 0.6 mm or 0.5 mm or 0.4

mm or at thicknesses in between or below such values.

In addition, the absence of chlorine or bromine containing flame retardants is desired due to environmental reasons or regulations and the compositions of the present invention are designed to allow flame retardancy in such thin sections as described without the use of chlorine or bromine based flame retardants.

The compositions of the present invention are designed for flame retardant mouldings, or mouldings in which some portion require or desire such flame retardancy for use in parts and housings of electronic equipment, business machines, including computers, monitors, keyboards, printers, fax machines, telephones, office automation or audio-visual equipment and particularly in portable or compact or lightweight items or versions such as notebook computers, palm-top or hand-held computers, or electronic diaries or personal organisers, mobile telephones, cameras and video cameras, portable audio items and related ancillary equipment.

In many such applications, in addition to flame retardancy there will also be other requirements such as impact strength (as often measured by the Notched Izod Impact test) and/or a certain level of heat resistance, as for example commonly measured by HDT (heat distortion temperature).

The actual specifications will of course vary according to the different applications and indeed different models of the applications. However, the compositions of the invention are designed to exhibit flame retardancy associated with a UL-V0 rating according to the UL-94 V test at thicknesses below 1.5 mm as described and also show reasonable impact strength and reasonable HDT for use in such applications as measured via the notched izod impact test (ISO 180-1A) and the HDT test (ISO 75 at 1.8MPa).

It is known in polycarbonate based compositions and compositions based on blends containing polycarbonate and styrenic and/or (meth)acrylate based polymers, copolymers or graft copolymers that phosphate ester based flame retardants will reduce properties such as impact strength and HDT. The greater the loadings of such additives generally the greater the fall off in these properties. Higher loadings of such phosphates can impart flame retardant performance up to a point, but very high loadings such as for example more than 16 parts or 17 or 18 or 18.4 or more parts by weight (per 100 parts by weight of (A) + (B), as described herein) are not particularly effective for use in thin wall mouldings such as those which are the subject of this present invention since either impact strength and/or HDT becomes too low and very high phosphate loadings can give other problems in migration of the phosphate and relatively poor chemical resistance.

The use of inorganic fillers or additives in moulding compounds is well known and they are routinely used for providing reinforcements or stiffness and/or lowering cost. In many publications and patents, the use of fillers are thus described as components, often optional, of moulding compounds including flame retardant polycarbonate based and mixtures of polycarbonate and styrenic and/or (meth)acrylate based formulations. However, we have found that certain specific inorganic fillers can be used advantageously to impart a surprising attainment of thin section flame retardancy, as measured by UL-94-V0 performance, at thicknesses below 1.5 mm as described above, and at the same time can achieve reasonable impact strength and HDT suitable for use in the applications described. In this respect the particular inorganic fillers are not selected for reinforcement but rather because of their apparent ability to impart enhanced flame retardancy and/or anti-dripping to the compositions. It appears that there may possibly be some synergism between

such specific inorganic fillers and the other components of the compositions particularly the other flame retardant or anti-drip additives present.

Particular fillers which have been found useful to impart this combination of properties are talc, kaolin, magnesium hydroxide, and mica. Other commonly used fillers or reinforcements do not show this same ability to achieve such thin section UL-V0 performance at similar thickness levels (flammability resistance as measured by the UL-94V test is usually more difficult to achieve in thinner specimens) and also retain other good properties. Thus, for example, glass beads, calcium carbonate, titanium dioxide, aluminium oxide, wollastonite, and vermiculite, all of which are common fillers and often listed as examples of common fillers or reinforcements for plastic mouldings do not show the same ability to achieve such thin section UL-94-V0 ratings such as below 1.5 mm and in particular at 1.2 mm or below or at 1.0 mm or below, described herein, and also achieve reasonable other properties such as impact strength and HDT.

Data shown in the Tables of Examples illustrate examples of the invention together with comparisons of formulations without added fillers and with some example fillers which are not effective for flame retardant properties as measured by the UL-94 V test and achieving V0 in thin sections as described above.

The impact strength of compositions containing very high filler loadings is unlikely to be useful in many thin wall moulded applications. From our experience, in actual applications in thin wall mouldings of parts for portable notebook computers, mobile phones, video camera, portable audio equipment and general office automation equipment a lower reasonable limit for our notched izod values would be in the region of 6-7 and preferably 7-8 KJ/sqm,

and a HDT value in excess of 70°C desirable. Notched izod impact strength values of about 8 KJ/sqm or more are most preferred and HDT values of 70°C or more or of 72°C or more are most preferable. It can be seen from examples of the compositions of our invention that the reasonable lower limits of such properties are achievable with concurrent thin section UL-V0 flammability at 1.0 mm. Indeed izod values above 8 KJ/sqm and even in excess of 10 KJ/sqm together with HDT values of 70°C or more and even of 72°C or 74°C or more are achieved with the formulations of the invention whilst achieving UL-V0 flame retardant performance in thin sections of 1.0 mm or even lower, and without the use of bromine or chlorine based flame retardants.

Very high loadings of inorganic additive may not be so useful (see for example 10-56 in the Table of Examples), and similarly, very high loadings of phosphate esters would not be so useful. In Tables of Examples, example numbers 11-86 and 11-83 and other examples show the effects of high phosphate loadings; such high levels do not allow attainment of a suitable HDT, and impact strength is also sometimes low.

Generally within the compositions, phosphate or phosphorous compound (component C) levels of about 16 parts by weight (per 100 parts by weight of (A)+(B)) or less, are required in order to achieve a reasonable HDT and/or impact strength. When the specific inorganic filler is present as specified in our invention the component (C) additives can be present at such desired lower levels to achieve the thin wall flame retardancy, and this allows a good balance of impact strength and HDT to be achieved. Thus component (C) levels of 16 parts by weight or less can be used and preferably 15 parts by weight or less or 14 parts by weight or less, per 100 parts by weight of (A)+(B). A certain minimum level of (C) components is also required and

this is about 8 parts by weight, to achieve the required flame retardancy in thin wall mouldings prepared from compositions of the invention. Thus 8-16 or 8-15 or 8-14 or 8-13 parts by weight of component (C) per 100 parts by weight of (A)+(B) are most useful in the compositions of the invention where the specified inorganic filler (D) is present as described herein, to provide compositions which can achieve UL-V0 flame retardancy at 1.0 mm thickness and a heat distortion temperature (HDT) of 70°C or 72°C or 74°C or more.

In our compositions the presence of up to 12 parts by weight (per 100 parts of (A) + (B) of the specified inorganic fillers (D) in the compositions of the invention allows flame retardancy in thin sections together with reasonable impact strength and a good HDT of 70°C or more, suited to thin wall applications as mentioned herein and which combination of properties is not achievable by simply increasing the level of phosphate ester flame retardants within the ranges of components specified. In addition lower levels of inorganic filler (D) can be effective and achieve a good balance of such properties including 10, 9, 6, 5, 3, 2, 1 and just 0.6 parts by weight - per 100 parts of (A) + (B). The particular fillers (D) are effective at 9, 7.5, 5, 4.9, 4.4, 3.0, 2.5, 2.0, 1.5, 1.0 and even just 0.5 weight % of (A)+(B)+(C)+(D)+(E) and at loadings in between these. This is illustrated in examples 11-70 - 11-80 inclusive and 11-88 and 10-55 and in other examples shown.

Thus the use of the inorganic additive (D) allows attainment of such V-0 rating with relatively lower levels of organic phosphate ester based flame retardant. This will help to maintain a reasonable service temperature capability or heat distortion temperature (HDT) and/or help to maintain or improve stiffness of a moulding and/or help reduce plasticisation and/or migration problems which often occur during moulding and/or in service due to the presence of high loadings of phosphate esters. The flow of the

compounds of the invention is sufficient to allow injection moulding of complex parts which contain, in part at least, sections which are as thin as those thickness mentioned above. In addition the formulations of the invention achieve these thin section flame retardant performances with low levels of the additional flame retardant or anti-drip agent (E), and this is an advantage in that such additives, for example, polytetrafluoroethylene (PTFE) are very expensive.

The ratios of polycarbonate and other polymer will have influence on these properties but our compositions are rather specifically targeted at achieving the combinations of properties useful in thinner wall moulded parts as described and using compositions defined within the limitations described below.

The polymer mixture can be obtained according to the conventional techniques of preparing polymer mixtures, for example, by compounding the said constituents in an extruder or continuous mixer or co-kneader. The compositions can be prepared by mixing the respective constituents in known manner and then melt-compounding or melt-extruding the resulting mixture in standard units, such as internal kneaders or single-screw or twin-screw extruders, at temperatures, for example, in the range from 190 to 330°C or more preferably in the range of 200°C to 280°C. The individual constituents may be mixed in known manner either gradually or at the same time either around room temperature or at a higher temperature or lower temperature.

The moulding compounds according to the present invention may be used for the production of mouldings. In particular, mouldings may be produced by injection moulding or blow moulding. Another form of processing is the production of moldings by deep drawing from prefabricated sheets or films.

The achievement of UL-V0 at thicknesses below 1.6/1.5 mm is not common in compositions of this type, particularly those based on PC-ABS systems. The compositions of the invention which use a combination of stated inorganic additive(s) with organic phosphorous compound(s) (e.g. phosphate ester), optionally with a fluorinated polymer (e.g. PTFE), together with polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS - or other styrene copolymer/styrene graft polymer combination) can achieve UL-V0 ratings in a moulded thickness, thinner than is ordinarily known or expected. Furthermore such formulations can, surprisingly, by virtue of retaining good flow, still be readily moulded, e.g. by injection moulding into such thin sections or into parts containing areas or sections with such thin walls.

Thus the range of compositions (per 100 parts by weight for a total for all the components (A) +(B)) as specified by the invention are those which comprise:

- (A) an aromatic polycarbonate at 73-85 parts by weight, preferably 75-85 parts by weight;
- (B) one or more polymer and/or, copolymer and/or graft polymer containing styrene or styrene derivatives and/or acrylate or methacrylate present at a total of 15-27 parts and preferably 15- 25 parts by weight;
- (C) a phosphorous compound which is a phosphate ester or phosphonate or oligomeric or poly-phosphate at 8-16 parts by weight, and preferably 8-15 or 8-14 or 8-13 parts by weight, per 100 parts by weight of (A)+(B);
- (D) an inorganic filler which functions to impart enhanced flame retardancy and/or anti-dripping in thin wall mouldings which is selected from, talc,

kaolin, mica, and magnesium hydroxide, and which present at 0.5 or 0.6-12 parts, preferably 0.5 or 0.6-5, or 0.5 or 0.6-4.9 parts by weight per 100 parts by weight of (A)+(B), or which is present at a minimum of 0.5 weight % of the total of the components (A)+(B)+(C)+(D)+(E) and at 10 weight % or less 8 weight % or less or less than 5 weight %.

(E) at least one other flame retardant additive or anti-drip agent selected from tetrafluoroethylene polymers or copolymers, vinylidene polymers or copolymers, other fluoropolymer, or red phosphorous or aramid fibre or powder or polyimide fibre or powder, though preferably a tetrafluoroethylene polymer or red phosphorous, present at 0.1-3 or 0.1-2.5 parts, preferably 0.2-2.5 parts by weight per 100 parts by weight of (A)+(B).

Other additives may optionally be included.

#### A. Aromatic Polycarbonates

Thermoplastic aromatic polycarbonates are materials known and are generally prepared by reaction of dihydric phenols compound with a carbonate precursor.

Dihydric phenols which may be used in the preparation of the aromatic polycarbonates include mononuclear or polynuclear aromatic compounds which comprise two hydroxy radicals each directly bonded to a carbon atom of an aromatic nucleus. Said dihydric phenols may be substituted with one or more alkyl groups. Mixtures of dihydric phenols may be used. Halogen free polycarbonates are preferred. Bisphenol-A and/or its alkyl substituted

derivatives, other bisphenols such as Bisphenol-S, Bisphenol-F, or 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane or phenolphthalein may also be used in the preparation of useful polycarbonates.

Branched polycarbonates are known and are also suitable.

Copolycarbonates are also suitable for the invention and the so-called polyester carbonates which are obtained by performing the polymerisation reaction in the presence of an ester precursor, for example, a difunctional carboxylic acid, for example, terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acids, cycloaliphatic diacids, or ester-forming derivatives thereof. These polyester carbonates have ester bonds and carbonate bonds in the polymeric chain may be used.

It is also possible to use a mixture of various polycarbonates and/or copolycarbonates, including simple mixtures of different molecular weight ranges or grades of commercial or common polycarbonates.

**B. Styrene (and/or (Meth)Acrylate)-Containing Polymers, Copolymers and/or a Styrene (and/or (Meth)Acrylate) -containing Graft Polymers/Copolymers**

Styrene-containing polymers are polymers, or copolymers or terpolymers or multicomponent or graft polymers which contain units derived from styrene, and/or alpha-methyl styrene and/or styrene compounds substituted with one or more organic groups in the aromatic nucleus. They may also contain units derived from acrylonitrile and/or methacrylonitrile and/or maleic anhydride and/or a derivative of maleic acid anhydride and/or (meth)acrylic monomer or other comonomers. Suitable derivatives of maleic anhydride are maleimides

and N-substituted maleimides, such as N-phenyl maleimide. Suitable acrylic monomers are, for example, methyl methacrylate, (meth)acrylic acid, methyl acrylate, ethyl (meth) acrylate, butyl (meth) acrylates, and other alkyl, or alkoxyLATED, cycloaliphatic, or aryl, or phenoxyalkyl acrylates. These copolymers can be obtained according to conventional methods of preparing such polymers, copolymers.

The polymer mixture according to the invention may comprise, as a styrene-containing copolymer, a copolymer built up from (1) styrene, and/or alpha-methyl styrene and/or a styrene substituted with one or more organic groups in the aromatic nucleus and (2) a methacrylonitrile and/or acrylonitrile and/or maleic anhydride and/or derivative of maleic anhydride (such as N-phenylmaleimide) and/or (meth)acrylic monomer.

(Meth)acrylate containing polymers are polymer, copolymers or terpolymers or graft or multicomponent polymers which contain acrylate or methacrylate units such as those prepared from methyl methacrylate and/or other esters of acrylic/methacrylic acids including aliphatic, alkoxyLATED, cycloaliphatic, aromatic, meth(acrylate) esters, and/or acrylic/methacrylic acid and/or vinyl esters and/or maleic anhydride and its derivatives and/or acrylonitrile/methacrylonitrile, and, optionally, styrene or styrene derivatives/substituted styrenes or other comonomers.

Styrene and/or (meth)acrylate-containing graft polymers are obtained by grafting monomers onto a rubber. Examples of suitable rubbers are polybutadiene, butadiene-styrene, butadiene-acrylonitrile, copolymers and other rubbers, such as for example, acrylate rubbers, siloxane rubbers, fluorinated rubbers/elastomers and EPDM rubbers. A mixture of monomers can be grafted on to these rubbers. Suitable monomers include vinyl

functional monomers such as acrylate/methacrylate esters, styrene and its derivatives, acrylonitrile/methacrylonitrile, maleimides, maleic anhydride and other derivatives of maleic anhydride, acrylic/methacrylic acid, or other radically polymerisable structures.

The polymer mixtures according to this invention preferably comprise, as a graft polymer, the product obtained by grafting a mixture of styrene and/or alphamethyl styrene and/or a styrene substituted with one or more halogen atoms or with alkyl and/or other organic groups in the aromatic nucleus and a methacrylonitrile and/or acrylonitrile and/or maleic anhydride and/or a derivative of maleic anhydride such as maleimides, and/or (meth)acrylic monomer/(meth) acrylate ester on a rubber.

The polymer mixture according to the invention may comprise a mixture of a styrene copolymer and a styrene graft polymer, such as styrene-acrylonitrile (SAN) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). Alternatively, or in addition, the polymer mixture may contain as a styrene or (meth)acrylate based polymer a core-shell impact modifier such as those commercially available from Rohm & Haas under the name of 'Paraloid' and similar products. Mixtures of such materials may be used.

### C. Phosphorous Compounds

The polymer mixture of the invention comprises a phosphorous compound which is a phosphate or phosphonate ester. This may be a mono- phosphate (such as a triaryl or trialkyl or tri-(aryl-alkyl) phosphate or a mixed phosphate and/or phosphonate ester, and/or a diphosphate such as resorcinol-, hydroquinone-, bisphenol-A- or other bisphenol- diphosphate or other diphosphate of a multihydric compound and/or an oligomeric phosphate or

phosphonate derived from such dihydric or multihydric compounds, or any other polyphosphate. Phosphorus compounds of component (C), suitable for use in accordance with the invention include, for example, such diphosphates, triphenylphosphate, tricresylphosphate, tri-butylphosphate, diphenyl-2-ethyl cresylphosphate, tri-(isopropyl-phenyl)-phosphate, methylphosphonic acid diphenyl ester, phenyl phosphonic acid dichethyl ester, diphenyl cresylphosphate, tributylphosphate, and oligomeric phosphates.

Oligomeric phosphates which may be used in the polymer mixture according to the invention can be either used as separate compounds or in the form of a blend of several different oligomers. Mixtures of monophosphate, or other phosphate, esters and oligomeric phosphates may be used. Examples of some oligomeric phosphates are given in US 5,204,394, but other oligomeric structures are also suitable. Where the phosphates and/or oligophosphates are liquids or low melting solids they may be used directly (fed into extruder), or as a masterbatch in another polymer such as polycarbonate or a styrenic or acrylic based polymer, copolymer, terpolymer, grafted polymer, or any other polymer, including ethylene copolymers such as ethylene vinyl acetate copolymers, or they may be pre-absorbed or adsorbed onto a suitable substrate such as silica or porous polymer or other porous or high surface area particles, thus producing a free flowing powder.

#### D. Inorganic Additive

Inorganic fillers and additives are known in plastic compounds. Those suitable in the invention are selected from those generally known as talc, mica, kaolin (including calcined grades), or magnesium hydroxide. A mixture of such fillers, or different grades of such fillers/additives may be used.

Minerals which are predominantly of these types are also useful.

The preferred particular inorganic additives or fillers are those which are finer grades, where available, though this is not essential to function as an effective additive for enhancing flame retardancy and/or anti-dripping in the compounds. Talc is a particularly preferred additive in finer particle grades. In some cases the inorganic additive may be used as a neat powder, or it may be used as a masterbatch in another polymer or binder or carrier.

Particle size distributions such as those with more than 50 weight % of particles of 8 microns or less or more than 70 weight % less than 8 microns or more than 90 weight % less than 8 microns are useful. Filler particle size distributions such as 95% or 98% by weight of particles less than 8 microns are useful. Particle size distributions with 90 weight % or 95 weight % or 99 weight % less than 10 microns are useful. Filler particle size distributions with 70 or 80 or 90 weight % less than 4 or 5 microns are also suitable. Other ranges outside of these are also useful.

The inorganic additive may contain water of crystallization or other forms of absorbed or adsorbed water. Various surface treatments or coatings or coupling agents may be present, if desired, on the fillers. Such coatings may include coupling agents or adhesion promoters.

#### **E. Further Flame-Retardants**

In addition to the above phosphates or phosphonates the polymer mixture according to the invention also comprises further agent(s) with flame-retarding or anti-dripping properties, selected from fluorine containing polymers, particularly tetrafluorethylene polymer(s) or vinylidenedifluoride

polymers, red phosphorous, or aramid powder or fibre, or polyimide fibre or powder.

The fluoropolymers suitable for use in accordance with the include polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer or tetrafluoroethylene copolymers containing small quantities of fluorine-free, copolymerizable, ethylenically unsaturated monomers, or polyvinylidene difluoride or copolymers containing vinylidene difluoride.

Tetrafluoroethylene polymers are preferably used.

Suitable tetrafluoroethylene polymers may be in powder or fibril form and/or may be used in the form of a coagulated mixture of emulsions of the tetrafluoroethylene polymers with emulsion(s) of the graft and/or other polymer components.

Red phosphorous may be used as a micro-encapsulated or coated or stabilised material (e.g. Amgard CRP by Albright & Wilson) and should be used carefully. The red phosphorous may be used as received or as a masterbatch in which the red phosphorous is predispersed in another polymer such as a polycarbonate, a thermoplastic polyester resin such as polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate, or in a styrene or acrylate containing polymer (including homopolymers, copolymers, terpolymers, and grafted polymers as mentioned above under (B), or in an ethylene or propylene polymer or co or ter-polymer such as ethylene-vinyl acetate, ethylene-ethyl acrylate, ionomers, or in a blend such as polycarbonate-acrylonitrile-butadiene-styrene (PC-ABS), or in any other polymer or carrier. Aramid fibres or powders are known and can be used as chopped fibres, floc or fibrils or as particles (spherical or irregular shaped). Useful aramid fibres or powders are supplied by Du Pont ('Kevlar') or Akzo ('Twaron') for example.

### Other Additives

Other additives may be optionally included.

In addition to the constituents already mentioned the polymer mixture according to the invention may contain one or more conventional additives, for example other fillers, reinforcing fibres, stabilisers, flow aids, pigments and dyes, impact modifiers, plasticisers, mould release agents and antistatic agents. Thus, for example, the thermoplastic moulding compounds according to the invention may contain other known additives for polycarbonates, or styrenic and/or meth(acrylate) based homo-, co-, ter-, and graft polymers or for other thermoplastic polymers.

Flow improvement agents such as siloxane or other silicon containing polymers may also be present. Other flow additives such as polyolefin or functional polyolefins or polyolefin copolymers, including ionomeric waxes or low molecular weight polymers may also be present. Polyester, synthetic and/or natural, and polyether waxes or additives may also be used.

Coupling agents or adhesion promoters may be included. Example coupling agents include silanes, often with various reactive organic functionality; titanates including neoalkoxy titanates and mixed aluminoo- or silicon-titanates and phosphorus containing titanates; aluminates and zirconium aluminates and zirconates. Preferred coupling agents are silanes and/or titanate compounds such as those in the Ken React/Lica range supplied by Kenrich Inc., Bayonne, USA. Typically such coupling agents are used at low levels such as less than 0.1-5 parts by weight of the inorganic filler(s).

Pigments such as titanium dioxide and/or carbon black may be used. Other pigments may be used.

### Examples

Components shown in the tables below were compounded in a twin screw extruder at temperatures between 200-280°C and usually between 230-250°C. After pelletisation and drying, the pellets were injection moulded into test specimens according to those specified in the UL-94-V flammability test.

Samples of the UL specified dimensions and with  $t$  mm, where  $t$ =thickness (e.g. 1.2 mm or 1.0 mm or other thickness) were injection moulded, conditioned, and tested according to the procedures of UL specification.

The UL-94-V-0 classification is achieved if, within the specified test:

- afterflame time for each individual specimen,  $t_1$  or  $t_2$ , is 10s;
- total afterflame time for any condition set ( $t_1+t_2$ ) for the 5 specimens is 50s;
- afterflame time plus afterglow time for each individual specimen after the second flame application ( $t_2 + t_3$ ) is 30s;
- no afterflame or afterglow of any specimen occurs up to the holding clamp;
- no test specimen ignites the cotton indicator by flaming drops or particles.

Other UL-94 classifications (cgV-1, V-2) are less flame retardant than V-0, and apply to systems which do not fulfil the above criteria. 'Fail' is where the samples continue to burn for 30s.

The attainment of a UL rating at a particular thickness will usually be indicative that thicknesses above this particular thickness will also be able to achieve the same rating, within a reasonable range and this is usually

confirmed within the UL test by testing specimens at two (or more) thicknesses, usually within 3.2 mm of each other. Thus, in one example, a desired, lower, thickness and also another thickness of 2-3 mm thicker than the lower thickness can be used. This may allow a 'minimum thickness' rating at the lower thickness tested, if all the criteria for the UL-94 test are met.

The UL results reported in the tabulated data are from evaluations in our Research Laboratory according to the guidelines and recommendations of the UL-94 vertical burning test procedure. A flame test 'V-0' result is one in which the criteria specified above (in the UL-94 test procedure) for V-0 have been met in our own evaluations. Similarly for 'V-1', 'V-2' and 'FAIL'.

For notched izod and HDT tests sample were injection moulded according to the dimensions of the specifications ISO 180- specimen type 1A (4 mm thickness) for notched izod tests and ISO 75 at 1.8MPa (120C/hr heating rate with 10 mm x 4 mm x 120 mm samples and using a 100mm span).

#### Materials in Table of Examples

PC-26 and PC-28 are polycarbonates of bisphenol-A having relative solution viscosities of 1.28 and 1.29 respectively, as measured at 0.5% weight/weight in methylene chloride at 25-C using an Ubbelohde viscometer.

ABS-F is a high impact grade of acrylonitrile-butadiene-styrene graft polymer typically containing 28-37 parts of butadiene.

ABS-C is a high flow - high impact acrylonitrile-butadiene-styrene graft polymer. Typically with an izod impact strength (ASTM D-256) of approximately 30 kg-cm/cm and a melt flow index of approximately 4.8 g/10min (ASTM D-1238, 200-C x 5Kg, cond G).

SAN is a copolymer of styrene and acrylonitrile. Commercially available injection moulding grades of this material were used e.g. Lustran SAN 32 from Bayer.

Talcs used were commercially available grades and included, among others, grades such as Westmin talc from Norwegian Talc which has a particle size distribution with 98% by

weight less than 8 microns or Microtalc IT Extra from Norwegian Talc which has a particle size distribution with 99% by weight less than 10 micron or Microline A-3 from Luzenac Naintsch which has a particle size distribution with 90% by weight less than 4 microns.

Vermiculites used were commercially available grades such as Micronised Vermiculite or Micron Vermiculite from Dupre Vermiculite.

Kaolins used were commercially available grades such as Devolite from English China Clay (ECC).

Micas used were commercially available grades such as SX-300 and SX-400 available from Microfine Minerals.

Wollastonites used were commercially available grades such as Vansil EW-10 or Vansil G from R.T.Vanderbilt Company Ltd.

Titanium Dioxides used were commercially available grades such as R-TC30 from Tioxide.

Magnesium Hydroxides used were commercially available grades such as FR20 from Dead Sea Periclase.

Glass beads used were those such as Spheriglass 5000 CP03 by Croxton & Garry.

Aluminum Oxides and Calcium Carbonates used were commercially available grades such as those available from Sigma Aldrich.

Silox. - is a polysiloxane additive as a 50% masterbatch (content shown is for masterbatch; thus actual siloxane content is half of that shown). The remaining content is a polypropylene carrier in the above examples. Others

polymers may also be used for this masterbatch.

IM = impact modifier, a Paraloid core shell modifier from Rohm & Haas.

TPP = triphenyl phosphate.

Oligomer = phosphate oligomer such as Akzo Fyroflex RDP or FMC Rcofos RDP or other oligomer(s).

RP = stabilised red phosphorous used as a masterbatch at 50% red phosphorous content in a carrier resin which is ABS in the above examples (masterbatch content is shown; so actual red P content is 50% of this).

Others polymers may also be used for this masterbatch.

PTFE = polytetrafluoroethylene such as Fluon grades.

CB = carbon black.

WAX is a polyester based wax suitable for flow improvement and/or mould release in polycarbonate based mixtures.

Table 1

REF NO	10-55	10-56	11-86	11-83	11-87	11-70	11-80	11-71	11-88
PC-26	80.9	83.4	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9
ABS-F	19.1	16.6	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
TPP	6.4	7.2	11.6	9.2	12.7	10.4	8.1	8.1	11.6
oligomer	6.2	7.1	11.6	9.2					
Talc	3.5 (3.0%)	30.1(20.8%)			5.8(5%)	3.5(3.1%)	11.6(9.7%)	3.5(3.0%)	
PTFE	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Izod 4mm/kJ/sq.m	11.5	3.3	3.3	5.6	33.5	11.7	30.6	10.4	28.9
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1/V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
UL 0.9mm	V-0					V-0	V-0	V-0	V-0
HDT/°C			60	67	76	82	88	90	

Table 2

REF NO	11-72	11-73	11-74	11-75	11-76	11-67	11-77	11-68	11-78	11-69	11-79
PC-26	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9
ABS-F	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
TPP	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
Talc	17.3(14.7%)	11.6(9.3%)	9.2(7.5%)	5.8(4.9%)	5.2(4.4%)	3.5(3.0%)	2.9(2.5%)	2.3(2.0%)	1.7(1.5%)	1.2(1.0%)	0.6(0.5%)
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Izod 4mm/KJ/sq.m	6.2	7.3	7.5	8.7	8.8	11.8	17.6	20.9	21.3	11.8	25.2
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
HDT/°C	81	78	77	76	76				76	76	

Table 3

REF NO	11-81	11-82	10-76	10-92	10-90	10-75	10-97	10-98	11-85	10-96	11-05
PC-26	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9
ABS-F	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
TPP	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Talc		3.5(3.0%)									
TiO <sub>2</sub>							3.5(3.0%)				
CaCO <sub>3</sub>								3.5(3.0%)			
Mg(OH) <sub>2</sub>									3.5(3.0%)		
Mica	3.5(3.0%)										
Kaolin		3.5(3.0%)									
Glass Beads							3.5(3.0%)				
wollastonite								3.5(3.0%)			
Al-oxide									3.5(3.0%)		
vermiculite										3.5(3.0%)	
Izod 4mm/kJ/sq.m	12.9	11.9	11.8						5.9		
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1/V-2	V-1	V-1	FAIL	V-2	V-2
UL 1.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1/V-2	V-0/V-1	V-2	FAIL	V-0/V-1	V-2

Table 4

REF NO	11-89	11-90	11-91	11-92	11-94	11-98	12-03	11-99	12-04	12-00	12-05
PC-26	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	80.9	75	75	75	75	75
ABS-F	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1	25	25	25	25	25
TPP	10.4	9.2	8.1	6.9	12.7	13	13	14	14	15	15
Talc	3.5(3.1%)	3.5(3.1%)	3.5(3.1%)	3.5(3.2%)	23.1(16.9%)	3.5(3.0%)	3.5(3.0%)	3.5(3.0%)	3.5(3.0%)	3.5(2.9%)	3.5(2.9%)
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Izod 4mm/kJ/sq.m	31.5	34.9	34.9	39.8	5.1	35.5	39.4	31	40	28.9	35.2
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	FAIL	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2	
HDT/°C						74	73	72	71	70	68

Table 5

REF NO	10-84	11-57	10-87	11-58	10-80	10-82	10-83	10-79	12-80	12-53
PC-26						73.3	81.4			75
PC-28	80.5	80.5	80	80	70			77	77	25
ABS-F						26.7	18.6	23	23	
ABS-C	19.5	19.5	20	20	30					
TPP	4.9	4.9	5.9	5.9	7	11	12.8	7.1	7.1	13
oligomer	4.9	4.9	5.9	5.9	8.3			7.1	7.1	
talc			5.9(5.0%)			5.8(4.8%)	10.3(8.0%)		3.5(3.0%)	2(1.7%)
kaolin	12.3 (10.0%)				12.8(10.0%)				2(1.7%)	
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
RP						2.4	5.1			
UL 1.0mm	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	FAIL	V-0	V-0
UL1.2mm	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0

Table 6

REF NO	06-52	06-53	06-54	12-69	12-79	12-01	12-06	12-02	12-07
PC-26	80.9	81	80.9	80.9	80.9	75	75	75	75
ABS-F	19.1	19	19.1	19.1	19.1	25	25	25	25
TPP	6.5	6.9	6.4	12.7	12.7	16	16	17	17
oligomer	6.4	6.8	6.2						
Talc	5.9(5.0%)	12.6(10.0%)	3.5(3.0%)	1.1(1.0%)	0.6(0.5%)	3.5(2.9%)			3.5(2.9%)
PTFE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
UL 1.0mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-1	
Izod 4mm/kJ/sq.m						29.4	35.7	25	32.4
HDT/°C						70	68	67	65

Table 7

REF NO	10-46	10-47	10-48	10-49	10-50	10-52	10-53	12-53	12-54
PC-26	80.9	80.9	82.8	79.1	80.4	80.9	79.1	85	85
ABS-F	19.1	19.1	17.2	20.9	19.6	19.1	20.9	15	15
TPP	6.4	5.2	6.5	6.2	6.5	6.4	5.6	6	6
oligomer	5.1	6.2	6.4	6.1	6.4	6.2	5.5	6	6
Talc	3.5(3.0%)	3.5(3.0%)	3.6(3.0%)	3.4(3.0%)	3.6(3.1%)	3.6(3.1%)	2.3(2.0%)	2.8(2.5%)	2.8(2.5%)
PTFE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
UL 1.0mm	V-0	V-1	V-1						
Izod 4mm/kJ/sq.m								9.6	16.6
HDT/°C							78	77	

Table 8

REF NO	10-33	10-69	10-17	10-68	10-35	10-70	09-11	10-71	10-37	08-80	08-81	08-83
PC-26	79.8	79.8	79.8	79.8	82.1	82.1	81	81	81	81	81	61.2
PC-22												18
SAN	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	8.6
ABS-F	14.2	14.2	14.2	14.2	11.9	11.9	13	13	13	12	12	12.2
TPP	6	6	7.1	7.1	4.7	4.7	7	7	7	7	7	7.3
oligomer	6	6	7.1	7.1	9.5	9.5	7	7	7	7	7	7.3
Talc	3.6(3.0%)		3.6(3.0%)		3.6(3.0%)		3.6(3.0%)		3.6(3.0%)	3.6(3.0%)	3.6(3.0%)	3.7(3.0%)
RP	2	2										3
PTFE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Silox.			1	1			1	1			1	
Wax	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
UL 0.5mm	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
HDT/°C							79					

**1 Abstract**

This invention relates to a flame retardant thermoplastic moulding compounds.

The object of this invention is increasing the level of the flame retardation without reducing useful properties of the compounds.

The compounds comprise,

a polymer mixture which comprises an aromatic polycarbonate (A);

a styrene (or (meth)acrylate) containing copolymer and/or a styrene (or (meth)acrylate) containing graft polymer (B);

a phosphate or phosphonate based flame-retardant (C);

an inorganic additive (D); and

a further flame retardant or anti-drip agent (E);

and optionally, other additives.

**2 Representative Drawing      none**